

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/06, 7/48</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/12587</b>  (43) Date de publication internationale: <b>10 avril 1997 (10.04.97)</b>
  (21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR96/01437</b>  (22) Date de dépôt international: <b>16 septembre 1996 (16.09.96)</b>		  (81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
  (30) Données relatives à la priorité: <b>95/11484</b> 29 septembre 1995 (29.09.95) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
  (71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).			
  (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Séveste, F-75018 Paris (FR).			
  (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent, L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).			

(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING KERATINOUS MATERIAL, INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE-GRAFTED POLYMER AND AT LEAST ONE FATTY-CHAIN AMIDE, AND USES THEREOF

(54) Titre: COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERÉ SILICONE GREFFE ET AU MOINS UN AMIDE A CHAINE GRASSE ET UTILISATIONS

(57) Abstract

A cosmetic or dermatological composition for treating keratinous material, particularly human hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one silicone-grafted polymer with a polysiloxane portion and a portion consisting of a non-silicone organic chain, wherein one of the two portions constitutes the main polymeric chain while the other is grafted onto said main chain, and at least one selected fatty-chain amide. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling.

(57) Abrégé

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère, l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale et au moins un amide à chaîne grasse sélectionné. Les compositions selon l'invention sont plus particulièrement utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.

*UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient  
des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Liberia	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Eufs-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

1

**COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES**

**COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERÉ SILICONE GREFFE ET AU MOINS UN**

**AMIDE A CHAINE GRASSE ET UTILISATIONS**

- 5 La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins un amide à chaîne grasse sélectionné ainsi que leurs utilisations.
- 10

Les compositions pour le lavage et/ou le soin et/ou le traitement des cheveux contenant dans leur formulation des polymères de coiffage présentent généralement l'inconvénient de rendre difficile le démêlage, le recoiffage ou le brossage des cheveux. D'autre part, les propriétés coiffantes telles que le pouvoir fixant est encore insuffisant.

15 Par pouvoir fixant de la composition on désignera l'aptitude de cette dernière à donner aux cheveux une cohésion telle que la mise en forme initiale de la coiffure est conservée.

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en utilisant des compositions contenant un polymère de coiffage du type polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale des polymères du type polymère siliconé greffé en association avec des amides à chaîne grasse particuliers, on améliorait le pouvoir fixant, le démêlage et le coiffage ou le brossage des cheveux après application.

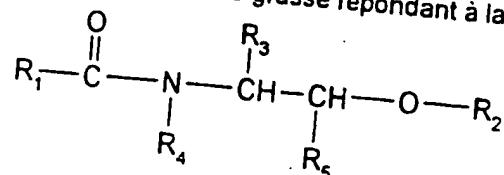
30

Ces compositions permettent également d'améliorer les propriétés cosmétiques en particulier la douceur et le lissage des cheveux.

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une

2

portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins un amide à chaîne grasse répondant à la formule générale (I):



5 dans laquelle :

-  $\text{R}_1$  désigne soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $\text{C}_9\text{-C}_{30}$ , ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifiés par un acide gras saturé ou insaturé en  $\text{C}_{16}\text{-C}_{30}$ ; soit un radical  $\text{R}''\text{-(NR-CO)}_n\text{-R}'$  dans lequel  $n$  est égal à 0 ou 1,  $\text{R}$  désigne hydrogène ou

10 hydroxyéthyle,  $\text{R}'$  et  $\text{R}''$  sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30,  $\text{R}'$  étant un radical divalent.

-  $\text{R}_2$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $(\text{glycosyle})_n$ ,  $(\text{galactosyle})_m$  ou sulfogalactosyle, dans lesquels  $n$  est un entier variant de 1 à 4 et  $m$  est un entier variant de 1 à 8;

15 -  $\text{R}_3$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_{16}\text{-C}_{27}$ , saturé ou insaturé, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ ;  $\text{R}_3$  peut également désigner un radical  $\alpha$ -hydroxyalkyle en  $\text{C}_{15}\text{-C}_{26}$ , le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un  $\alpha$ -hydroxyacide en  $\text{C}_{16}\text{-C}_{30}$ ;

20 -  $\text{R}_4$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un radical hydrocarboné en  $\text{C}_{16}\text{-C}_{27}$ , saturé ou insaturé ou un groupe  $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-R}_6$  dans lequel  $\text{R}_6$  désigne un radical hydrocarboné en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{26}$ ;

-  $\text{R}_5$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  mono ou polyhydroxylé.

25

Parmi les composés de formule (I), on préfère les céramides et/ou glycocéramides dont la structure est décrites par DOWNING dans Journal of Lipid Research Vol. 35, 2060-2068, 1994, ou celles décrites dans la demande de brevet français FR-2 673 179, dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

30

Les céramides plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés de formule (I) pour lesquels  $\text{R}_1$  désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras

3

en C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> ; R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène ; et R<sub>3</sub> désigne un radical linéaire saturé en C<sub>15</sub>.

De tels composés sont par exemple :

- 5 - la N-linoléoyldihydrosphingosine,
  - la N-oléoyldihydrosphingosine,
  - la N-palmitoyldihydrosphingosine,
  - la N-stéaroyldihydrosphingosine,
  - la N-béhenoyldihydrosphingosine,
- 10 ou les mélanges de ces composés.

On peut aussi utiliser des mélanges spécifiques tels que par exemple les mélanges de céamide(s) 2 et de céamide(s) 5.

- 15 On peut également utiliser les composés de formule (I) pour lesquels R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ; R<sub>2</sub> désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et R<sub>3</sub> désigne un groupement -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>.

A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycocéramides, 20 vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

On peut également utiliser les composés de formule (I) décrits dans les demandes de brevet EP-A-0227994 et WO 94/07844.

- 25 De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide) vendu par la société QUEST, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .

- 30 On peut également utiliser le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine décrit dans la demande de brevet WO92/05764 et dans la demande de brevet WO94/00402.

La concentration en amides peut varier entre 0,0001% et 20% en poids environ par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,001 et 10% environ et encore plus préférentiellement entre 0,005 et 3 % en poids.

4

Les polymères siliconés greffés selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

5

Dans ce qui suit, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acception générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényls et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaiques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

Dans ce qui suit, on entend désigner par «macromère polysiloxane», en conformité avec l'acception générale, tout monomère contenant dans sa structure une chaîne polymère du type polysiloxane.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention sont constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi

qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.

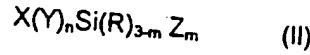
Les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du  
5 polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

10 Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention peuvent être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) un macromère polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne polysiloxanique et (ii) un ou plusieurs composés organiques non-siliconés, eux-mêmes correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement vinylique porté sur une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.  
15  
20

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et  
25 US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un  
30 macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Une famille particulière de polymères siliconés greffés à squelette organique non-siliconé, convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les  
35 copolymères greffés siliconés comprenant :

- 6
- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité  
lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;  
b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation  
éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A) ;  
5 c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule  
générale :



- X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;  
10 Y désigne un groupe de liaison divalent ;  
R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;  
Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en  
nombre d'au moins 500 ;  
n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par  
15 rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0412704, EP-A-0412707, EP-A-0640105. Ils ont un poids moléculaire moyen en  
20 nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> ou une température de fusion cristalline T<sub>m</sub> d'au moins -20°C.

- On peut citer comme exemples de monomères lipophiles (A), les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ;  
25 le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydrydofluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges. Les monomères (A)  
30 préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluoro-
- 35

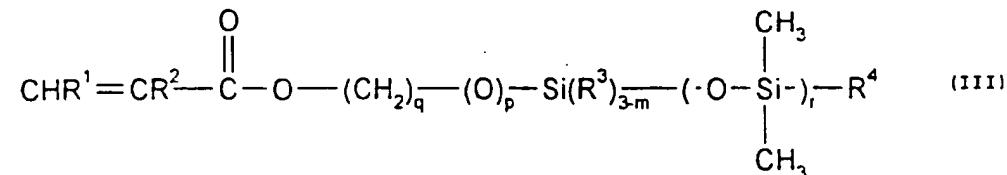
7

octane sulfonamido)-éthylacrylate; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido) éthylacrylate ou leurs mélanges.

On peut citer comme exemples de monomères polaires (B), l'acide acrylique, l'acide 5 méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés 10 polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges. Les monomères (B) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

15

Les macromères polysiloxane (C) de formule (II) préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale suivante (III) :

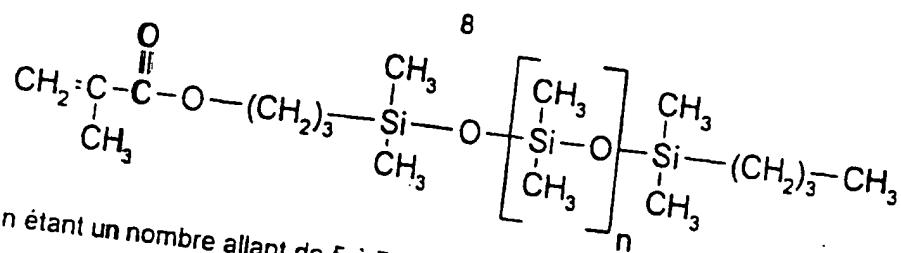


dans laquelle :

20 R<sup>1</sup> est hydrogène ou -COOH (de préférence hydrogène) ;  
 R<sup>2</sup> est hydrogène, méthyle ou -CH<sub>2</sub>COOH (de préférence méthyle) ;  
 R<sup>3</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;  
 R<sup>4</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;  
 25 q est un entier de 2 à 6 (de préférence 3) ;  
 p est 0 ou 1 ;  
 r est un nombre entier de 5 à 700 ;  
 m est un entier allant de 1 à 3 (de préférence 1).

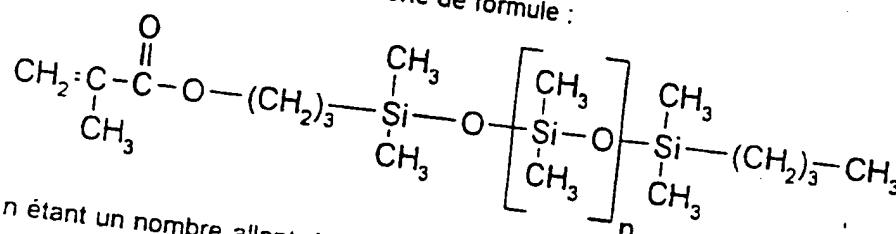
30

On utilise plus particulièrement les macromères polysiloxanes de formule :



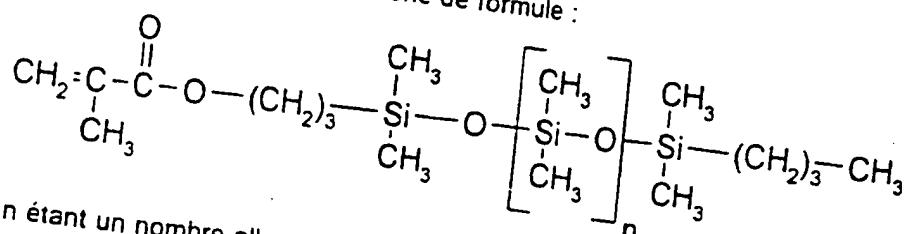
avec  $n$  étant un nombre allant de 5 à 700.

- 5 Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :
- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
  - b) 20% en poids d'acide acrylique ;
  - c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



10 avec  $n$  étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 15 Un autre mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :
- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
  - b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



20 avec  $n$  étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

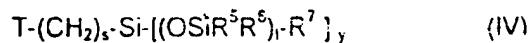
- 25 Une autre famille particulière de polymères siliconés greffés à squelette organique non-siliconé, convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par

- les copolymères greffés siliconés susceptible d'être obtenus par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente 5 permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

Ces polymères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans la demande de brevet WO 95/00578.

- 10 Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène tels que propylène, styrène, alkylstyrène, butylène, butadiène, les (méth)acrylates, les esters de vinyle ou équivalents, comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement 15 parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction ester tels que les esters de 20 l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction isocyanate.

- Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les 25 alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires, et plus particulièrement parmi ceux répondant à la formule générale :



- dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH<sub>2</sub>, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R', indépendamment, désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 30 phényle, benzyle, ou alkylphényle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 5 000 à 300 000, plus préférentiellement de 8 000 à 200 000 et plus particulièrement de 9 000 à 40 000.
- 35 Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés comprennent une

10

chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ( $=\text{SiO}_n$ ) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

- 5 Les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosylation entre des groupements  $=\text{Si}-\text{H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $-\text{SH}$  avec 10 ces mêmes groupements vinyliques.
- 15

Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant à la mise en œuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les 20 demandes de brevets EP-A-0 582 152, WO 3/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le 25 polymère siliconé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, mis en œuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans 30 sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique 35 sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement

11

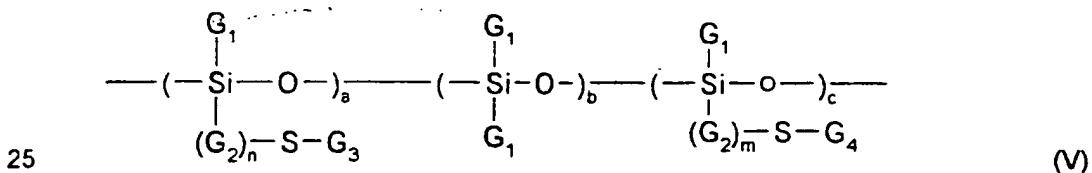
neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumrique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et 5 d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'homo- ou de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniaque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

10

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d' alcanols. Les alkanols sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels 15 sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isoctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryl, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryl ou leurs mélanges.

20

Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (V) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation d'au moins un monomère 25 anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'homo ou de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un

12

nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (V) ci-dessus présente au moins l'une, et encore 5 plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G, désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G<sub>2</sub> représentent un radical divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, de préférence un radical propylène ;
- G<sub>3</sub> représente un radical polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation 10 d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G<sub>4</sub> représente un radical polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) et de préférence le (méth)acrylate de méthyle et d'isobutyle.

15

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (V) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

20

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (V) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly-(méth)acrylate d'isobutyle.

25

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

30

Les polymères siliconés greffés conformes à l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

35

13

Les polymères siliconés greffés selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

5

Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

10

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

15

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

20

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

25

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

30

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

35

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaisse ou de mousse.

14

Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.

5

Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la 10 composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

15 Les compositions peuvent également être des shampoings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

20 Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

25 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux humains consistant à appliquer sur celles-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

30 L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. (Dans ce qui suit MA signifie Matière Active).

15  
EXEMPLES

EXAMPLE 1

5 On a préparé un spray de brushing de composition suivante :

- N-oléoyldihydrosphingosine 0,5 g
- Polymère siliconé greffé de formule (V) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupement propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements
- 10 propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 2 g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%
- dudit polymère siliconé qsp
- Ethanol qsp 100 g

EXAMPLE 2

On a préparé une mousse de soin capillaire de composition suivante :

- N-oléoyldihydrosphingosine 0,5 g
- Polymère siliconé greffé de formule (V) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements
- 20 propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 1g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%
- dudit polymère siliconé qsp
- 25 - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose et de chlorure de diallyl diméthyl ammonium vendu sous la dénomination commerciale CELQUAT L200 par la société NATIONAL STARCH 0,5 g
- Monolaurate de sorbitane oxyéthyléné avec 20 moles d'oxyde d'éthylène ( TWEEN 20 de ICI) 0,5 g
- 30 - Eau déminéralisée qsp 100 g

Schéma de pressurisation :

- Composition ci-dessus : 90 g
- 35 Mélange ternaire de n-butane, isobutane et propane (23/55/22), vendu sous la dénomination

16  
 "AEROGAZ 3,2 N par la société ELF AQUITAINE                    10 g

- Appliquée sur cheveux mouillés, cette mousse fond rapidement dans les cheveux et améliore le démêlage des cheveux mouillés. Les cheveux séchés obtenus sont  
 5 nerveux et doux et présentent de bonnes propriétés coiffantes.

**EXEMPLE 3**

On a préparé un shampooing de composition suivante:

- |    |  |                                 |
|----|--|---------------------------------|
| 10 | - Lauryl (C12/C14 70/30) éther sulfate de sodium oxyéthyléné<br>à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 28 %<br>de MA vendu sous le nom d'Empicol ESB 31/F par la société<br>Albright et Wilson | 16 g MA                         |
|    | - Polymère siliconé greffé de formule (V)  |                                 |
| 15 | de structure polyméthyl/méthylsiloxane<br>à groupements propyl thio-3 acide<br>polyméthacrylique et groupements propyl thio-3<br>polyméthacrylate de méthyle   | 2 g                             |
|    | - N-oléoyldihydrophingosine  | 0,5 g                           |
| 20 | - Parfum, séquestrant, conservateur  |                                 |
|    | - Eau  | q.s.p.                    100 g |

Le pH est ajusté à 7 par l'addition de soude.

**EXEMPLE 4**

On a préparé un après-shampooing à rincer de composition suivante:

- Mélange (80/20 en poids) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène	2 g
5 - Polymère siliconé greffé de formule (V) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 polyméthacrylate d'isobutyle en solution dans une silicone volatile cyclique	2 g
- N-oléoyldihydrosphingosine	0,1 g
10 - Chlorure de bêhenyltriméthyl ammonium à 88 % de MA dans un mélange eau/isopropanol (15/85) vendu sous le nom de catinal DC 80 (Toho)	2 gMA
- Parfum, conservateur	
- Eau	q.s.p.
	100 g

15

Le pH est ajusté à 5 par l'addition d'acide chlorhydrique.

**EXEMPLES COMPARATIFS**

20

**I POUVOIR FIXANT**

On a étudié et comparé le pouvoir fixant obtenu par les deux formulations A et B suivantes :

25

**COMPOSITION A (art antérieur) :**

- Polymère P, siliconé greffé de formule (V) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements	
30 - propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle	5 g en MA
- Monométhyléther de tripropylèneglycol (plastifiant)	0,5 g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé	qsp
- Ethanol à 98,5%	qsp 100
	g

18

**COMPOSITION B (invention) :**

- Polymère <i>P</i> , siliconé greffé de formule (V) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3	
5      polyméthacrylate de méthyle	5 g en MA
- N-oléoyldihydrosphingosine	1 g
- Monométhyléther de tripropylèneglycol (plastifiant)	0,5 g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100% du polymère siliconé greffé	qsp
10     - Ethanol à 98,5%	qsp                  100 g

**MODE OPERATOIRE**

On effectue un test de mesure de la force des liaisons formées entre les cheveux par une laque capillaire selon les principes de la méthode décrite dans l'article de 15 R.RANDALL WICKETT, JOHN A. SRAMEK et CYNTHIA M. TROBAUGH dans J. Soc. Cosmet. Chem. 43, 169-178 (Mai/Juin 1992).

Pour chaque formulation testée, on prend un cheveu unitaire. On effectue sur le cheveu une simple boucle ayant un diamètre de 2 cm approximativement, au moyen 20 d'un support cylindrique. On trempe le cheveu ainsi bouclé dans la formulation et on le laisse sécher sous atmosphère conditionnée (20°C et 50% d'humidité). On coupe la boucle fixée par la formulation A ou B. On obtient ainsi 2 demi-cheveux liés entre eux par un point de fixation.

25    On fixe les extrémités, situées de part et d'autre du point de fixation, à chacune des 2 mâchoires d'un appareil du type INSTRON® mesurant la force de tension en Newtons exercée sur les demi-cheveux.

On mesure la force moyenne (sur dix essais)  $F_A$  et  $F_B$  (spécifique à la composition A 30 ou B) nécessaire pour rompre le point de fixation reliant les deux demi-cheveux et formé par la formulation A ou B.

On détermine l'amélioration apportée par l'association du polymère greffé siliconé *P*, et du céramide par rapport au polymère utilisé seul en calculant la variation relative 35 de la force de rupture exprimée en pourcentage mesurée selon la formule suivante :

$$(F_B - F_A / F_A) \times 100$$

19

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

FORMULATION TESTEE	FORCE DE RUPTURE EXPRIMEE EN NEWTONS	AMELIORATION EN % DU POUVOIR FIXANT
A (P <sub>1</sub> )	0,09	—
B (Invention)	0,16	77,8%

## II DEMELAGE

- 5 Les compositions A et B sont conditionnées dans un flacon-pompe.

On utilise 2 jeux de 6 mèches de cheveux faiblement décolorés pesant chacune 5 g.  
Ces mèches sont lavées avec un shampooing standard puis séchées.

- 10 On les suspend verticalement, on vaporise 1,5 g de composition A sur chaque mèche de la première série et on vaporise 1,5 g de composition B sur chaque mèche de la seconde série de mèches. On laisse sécher à température ambiante pendant deux heures.

- 15 On mesure ensuite la force moyenne (sur six essais) F<sub>A</sub> ou F<sub>B</sub> (spécifique à la composition A ou B) nécessaire pour démeler totalement chaque mèche à l'aide d'un peigne dynamométrique.

- 20 On détermine l'amélioration apportée par l'association du polymère greffé siliconé P<sub>1</sub> et du céramide par rapport au polymère utilisé seul en calculant la variation relative de la force de rupture exprimée en pourcentage mesurée selon la formule suivante :

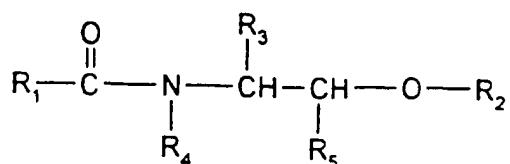
$$(F_B - F_A / F_A) \times 100$$

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

FORMULATION TESTEE	FORCE DE RUPTURE EXPRIMEE EN NEWTONS	AMELIORATION EN % DU DEMELAGE
A (Comparatif)	22	—
B (Invention)	12,7	42%

20  
REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins un amide à chaîne grasse répondant à la formule générale (I):



10

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub>, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifiés par un acide gras saturé ou insaturé en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>; soit un radical R"--(NR-CO)<sub>n</sub>-R' dans lequel n est égal à 0 ou 1, R désigne hydrogène ou hydroxyéthyle, R' et R" sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent.
- R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub> ou sulfogalactosyle, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8;
- R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>16</sub>-C<sub>27</sub>, saturé ou insaturé, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; R<sub>3</sub> peut également désigner un radical  $\alpha$ -hydroxyalkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>25</sub>, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un  $\alpha$ -hydroxyacide en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>.
- R<sub>4</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical hydrocarboné en C<sub>16</sub>-C<sub>27</sub>, saturé ou insaturé ou un groupe -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>6</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub>;
- R<sub>5</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mono ou polyhydroxylé.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi dans le groupe constitué par les polymères à squelette

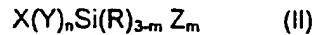
21

organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

5    3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette organique non-siliconé, constitué d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère  
10    polysiloxane.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé sont choisis dans le groupe constitué par des monomères à insaturation éthylénique  
15    polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation, des monomères à ouverture de cycle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère greffé siliconé comprenant :  
20    a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité à insaturation éthylénique de faible polarité, polymérisable par voie radicalaire ;  
b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A)  
c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule  
25    générale :



où :

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;  
Y désigne un groupe de liaison divalent ;  
30    R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;  
Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;  
n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

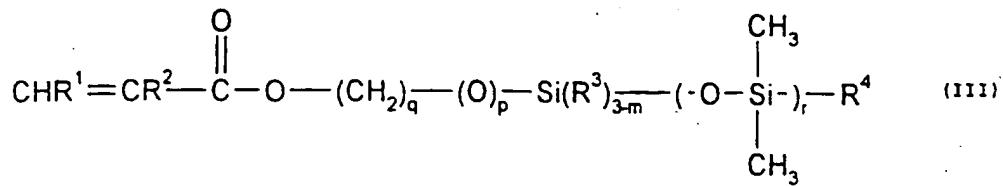
22

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; le styrène; les macromères polystyrène; l'acétate de vinyle; le propionate de vinyle; l'alpha-méthylstyrène; le tertio-butylstyrène; le butadiène; le cyclohexadiène; le cyclohexadiène; l'éthylène; le propylène; le vinyl-toluène; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroperfluoroalcanols; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de alcools fluoroalkyliques; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoro-éthers d'alcools; ou leurs mélanges.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate, le 2-(N-méthylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.
- 20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges.
- 25 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

23

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante (III) :



5 dans laquelle :

$\text{R}^1$  est hydrogène ou -COOH ;

$\text{R}^2$  est hydrogène, méthyle ou -CH<sub>2</sub>COOH ;

$\text{R}^3$  est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle ;

$\text{R}^4$  est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle ;

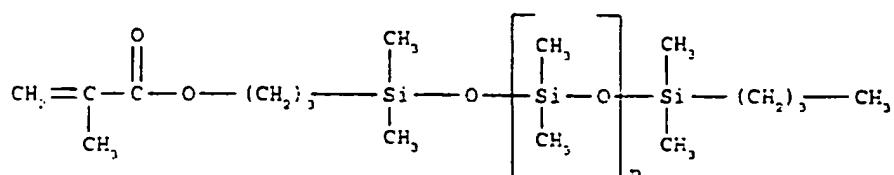
10 q est un entier de 2 à 6 ;

p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3 ;

15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante :



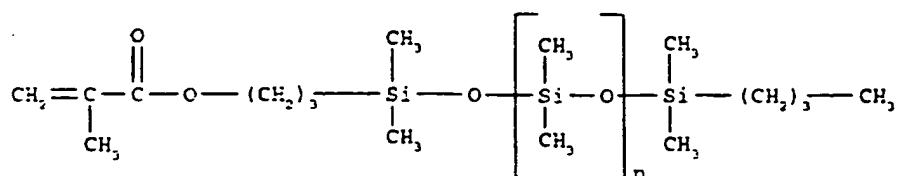
avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 20% en poids d'acide acrylique ;

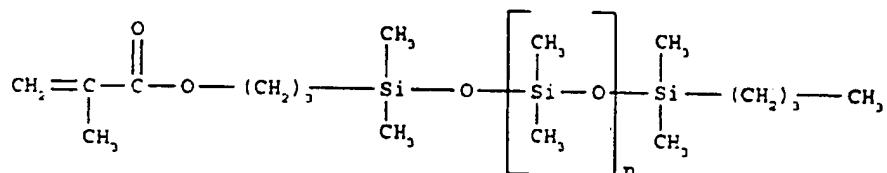
25 c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



24

avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par  
 5 le fait qu'elle contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :  
 a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
 b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



- 10 avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisée par le fait que le polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères  
 15 contenant un polysiloxane a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10.000 à 2.000.000 et une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le  
 20 fait qu'elle contient au moins un polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, susceptible d'être obtenu par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction réactive terminale du macromère polysiloxane pour former une  
 25 liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

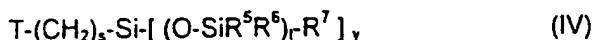
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les polyéthylènes ou les polymères  
 30 de monomères dérivés de l'éthylène comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane.

25

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide ; ceux comportant une fonction ester ; ceux comportant une fonction isocyanate.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane répondant à la formule générale (IV) :



- dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH<sub>2</sub>, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R', indépendamment, désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3.

20. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

- 30 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au

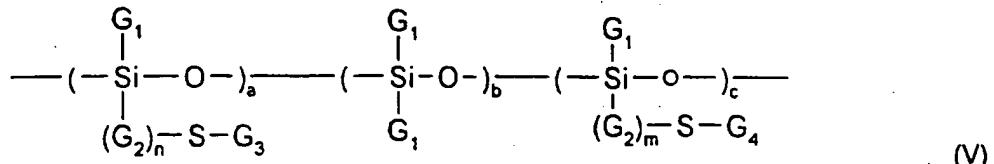
26

moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le monomère  
5 organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.
23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le monomère  
10 organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumrique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.  
15
24. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique et d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.  
20
25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)  
25 acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisée par  
30 le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'homo- ou de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel.

27

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (V) suivant :



- 5 dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1-C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ;  $m$  et  $n$  sont égaux à 0 ou 1 ;  $a$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ;  $b$  est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350,  $c$  est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres  $a$  et  $c$  soit différent de 0.

15

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le motif de formule (V) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
  - $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
- 20 -  $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'homo- ou de la polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle( $C_1-C_{10}$ ).

25

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que le motif de formule (V) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
  - $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
  - $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- 30 -  $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

28

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 29, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

5

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait que le ou les polymères siliconés greffés sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de : 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

10

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé amide est choisi dans le groupe constitué par :

- la N-linoléoyldihydroosphingosine,
- la N-oléoyldihydroosphingosine,
- la N-palmitoyldihydroosphingosine,
- la N-stéaroyldihydroosphingosine,
- la N-béhenoyldihydroosphingosine,

ou les mélanges de ces composés.

20 33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé amide est choisi parmi le bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique) et le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine

25 34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le ou les amides sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,001 à 10 % en poids et plus préférentiellement entre 0,005 et 3% en poids.

30 35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

35

29

36. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'eau moins un solvant cosmétiquement acceptable.

5

37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.

10

38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux humains.

15

39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaisse ou de mousse.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.

20

41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampoings, des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

25

42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

30

43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules .

35

44. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites

30  
matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications  
précédentes puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01437

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 453 683 (UNILEVER PLC) 30 October 1991 see the whole document ---	1,32-44
A	EP,A,0 455 429 (UNILEVER PLC) 6 November 1991 see the whole document ---	1,32-44
A	FR,A,2 679 770 (L'OREAL) 5 February 1993 see example 8 ---	1,32-44
A	WO,A,93 03704 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 4 March 1993 see the whole document ---	1-31, 35-44
A	EP,A,0 412 707 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 February 1991 see the whole document ---	1-31, 35-44
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

14 January 1997

Date of mailing of the international search report

23.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentzaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01437

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 9 February 1994 see the whole document ---	1-31, 35-44
A	US,A,5 380 455 (TSUDA ET AL.) 10 January 1995 see the whole document ---	1,32-44
A	EP,A,0 521 647 (UNILEVER PLC) 7 January 1993 see example 1 -----	1,35-44

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 96/01437

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-453683	30-10-91	US-A- 5063057 AT-T- 108644 DE-D- 69010889 DE-T- 69010889 ES-T- 2057435 JP-A- 4013610 AU-B- 639723 CA-A- 2028567		05-11-91 15-08-94 25-08-94 24-11-94 16-10-94 17-01-92 05-08-93 27-03-92
EP-A-455429	06-11-91	AT-T- 124388 AU-B- 639323 AU-A- 7593991 CA-A- 2041265 DE-D- 69110751 DE-T- 69110751 JP-A- 4225907 JP-B- 7051548 US-A- 5208355		15-07-95 22-07-93 07-11-91 02-11-91 03-08-95 30-11-95 14-08-92 05-06-95 04-05-93
FR-A-2679770	05-02-93	AT-T- 129142 AU-B- 662165 AU-A- 2434792 CA-A- 2092990 DE-D- 69205561 DE-T- 69205561 EP-A- 0551498 ES-T- 2078751 WO-A- 9302656 JP-T- 6502660		15-11-95 24-08-95 02-03-93 02-02-93 23-11-95 11-04-96 21-07-93 16-12-95 18-02-93 24-03-94
WO-A-9303704	04-03-93	AU-A- 2502892 BR-A- 9206388 CA-A- 2115154 CZ-A- 9400352 EP-A- 0600008 FI-A- 940771 HU-A- 67488 JP-T- 6509807 NO-A- 940538 NZ-A- 243996		16-03-93 27-12-94 04-03-93 13-07-94 08-06-94 18-02-94 28-04-95 02-11-94 14-04-94 27-06-95

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01437

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9303704		SK-A-	19294	07-12-94
EP-A-412707	13-02-91	AU-B- AU-A- CA-A,C CN-A- DE-D- DE-T- ES-T- IE-B- JP-A- NZ-A-	646397 6015690 2022466 1049786 69006556 69006556 2062384 64193 3128312 234793	24-02-94 07-02-91 08-02-91 13-03-91 24-03-94 09-06-94 16-12-94 12-07-95 31-05-91 26-01-94
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- US-A-	6092825 5362485	05-04-94 08-11-94
US-A-5380455	10-01-95	JP-A-	6048921	22-02-94
EP-A-521647	07-01-93	US-A- AT-T- AU-B- AU-A- CA-A- DE-D- DE-T- ES-T- JP-A- JP-B- NZ-A- ZA-A-	5118507 130753 652837 1850692 2072027 69206336 69206336 2081054 5186327 7064717 243253 9204712	02-06-92 15-12-95 08-09-94 07-01-93 26-12-92 11-01-96 25-04-96 16-02-96 27-07-93 12-07-95 25-02-94 27-12-93

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 96/01437

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 453 683 (UNILEVER PLC) 30 Octobre 1991 voir le document en entier ---	1,32-44
A	EP,A,0 455 429 (UNILEVER PLC) 6 Novembre 1991 voir le document en entier ---	1,32-44
A	FR,A,2 679 770 (L'OREAL) 5 Février 1993 voir exemple 8 ---	1,32-44
A	WO,A,93 03704 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 4 Mars 1993 voir le document en entier ---	1-31, 35-44
A	EP,A,0 412 707 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 Février 1991 voir le document en entier ---	1-31, 35-44
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être utilisé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indique)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  
**14 Janvier 1997**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

**23.01.97**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

**Couckuyt, P**

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Ref:	Internationale No PCT/FR 96/01437
------	--------------------------------------

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 582 152 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 9 Février 1994 voir le document en entier ---	1-31, 35-44
A	US,A,5 380 455 (TSUDA ET AL.) 10 Janvier 1995 voir le document en entier ---	1,32-44
A	EP,A,0 521 647 (UNILEVER PLC) 7 Janvier 1993 voir exemple 1 -----	1,35-44

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dans Internationale No  
PCT/FR 96/01437

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-453683	30-10-91	US-A- 5063057 AT-T- 108644 DE-D- 69010889 DE-T- 69010889 ES-T- 2057435 JP-A- 4013610 AU-B- 639723 CA-A- 2028567	05-11-91 15-08-94 25-08-94 24-11-94 16-10-94 17-01-92 05-08-93 27-03-92
EP-A-455429	06-11-91	AT-T- 124388 AU-B- 639323 AU-A- 7593991 CA-A- 2041265 DE-D- 69110751 DE-T- 69110751 JP-A- 4225907 JP-B- 7051548 US-A- 5208355	15-07-95 22-07-93 07-11-91 02-11-91 03-08-95 30-11-95 14-08-92 05-06-95 04-05-93
FR-A-2679770	05-02-93	AT-T- 129142 AU-B- 662165 AU-A- 2434792 CA-A- 2092990 DE-D- 69205561 DE-T- 69205561 EP-A- 0551498 ES-T- 2078751 WO-A- 9302656 JP-T- 6502660	15-11-95 24-08-95 02-03-93 02-02-93 23-11-95 11-04-96 21-07-93 16-12-95 18-02-93 24-03-94
WO-A-9303704	04-03-93	AU-A- 2502892 BR-A- 9206388 CA-A- 2115154 CZ-A- 9400352 EP-A- 0600008 FI-A- 940771 HU-A- 67488 JP-T- 6509807 NO-A- 940538 NZ-A- 243996	16-03-93 27-12-94 04-03-93 13-07-94 08-06-94 18-02-94 28-04-95 02-11-94 14-04-94 27-06-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Doc. Internationale No

PCT/FR 96/01437

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9303704		SK-A-	19294
EP-A-412707	13-02-91	AU-B- AU-A- CA-A,C CN-A- DE-D- DE-T- ES-T- IE-B- JP-A- NZ-A-	646397 6015690 2022466 1049786 69006556 69006556 2062384 64193 3128312 234793
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- US-A-	6092825 5362485
US-A-5380455	10-01-95	JP-A-	6048921
EP-A-521647	07-01-93	US-A- AT-T- AU-B- AU-A- CA-A- DE-D- DE-T- ES-T- JP-A- JP-B- NZ-A- ZA-A-	5118507 130753 652837 1850692 2072027 69206336 69206336 2081054 5186327 7064717 243253 9204712